

D 11

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 757 389

②1 N° d'enregistrement national : 96 15988

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : A 61 K 7/40

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24.12.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 26.06.98 Bulletin 98/26.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —  
FR.

⑦2 Inventeur(s) : ALLARD DELPHINE, FORESTIER  
SERGE et ASCIONE JEAN MARC.

⑦3 Titulaire(s) : .

⑦4 Mandataire : L'OREAL.

⑤4 COMPOSITION COSMETIQUE FILTRANTE.

⑤7 L'invention a pour objet une composition cosmétique  
filtrante, comprenant, dans un support cosmétiquement ac-  
ceptable, au moins un agent filtrant le rayonnement ultra-  
violet, en particulier un agent hydrophile comportant au  
moins un radical acide, et au moins un polymère choisi  
parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères.  
Ces compositions ont notamment l'avantage de présenter  
une rémanence à l'eau améliorée.

FR 2 757 389 - A1



La présente invention se rapporte à des compositions cosmétiques destinées à la photoprotection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire, présentant notamment une rémanence à l'eau améliorée, ces compositions comprenant au moins un filtre anti-UV et au moins un polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères. L'invention se rapporte également à l'utilisation de polymères hyperbranchés et de dendrimères pour améliorer notamment la rémanence à l'eau des compositions antisolaires contenant des filtres anti-UV.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel ; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 nm et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

De nombreuses compositions cosmétiques et/ou dermatologiques, destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

Ces compositions antisolaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion, de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée huileuse) ou eau-dans-huile (phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse continue), qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou hydrophiles, capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché (le facteur de protection solaire (SPF) s'exprimant mathématiquement par le rapport du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV au temps nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV). Dans de telles émulsions, les filtres hydrophiles sont présents dans la phase aqueuse et les filtres lipophiles sont présents dans la phase grasse.

Les émulsions huile-dans-eau sont, d'une manière générale, plus appréciées par le consommateur que les émulsions eau-dans-huile, en raison notamment de leur toucher agréable (voisin de l'eau) et de leur présentation sous forme de lait ou de crème non gras ; cependant, elles perdent également plus facilement leur efficacité en protection UV dès lors qu'elles viennent en contact avec l'eau ; en effet, les filtres hydrophiles, acides notamment, disparaissent à l'eau, par baignade en mer ou en piscine, sous la douche ou lors de la pratique de sports nautiques ; ainsi, les compositions solaires qui les

contiennent, seuls ou associés aux filtres lipophiles, n'apportent plus la protection initiale recherchée dès lors que le substrat (peau ou cheveu) sur lequel elles ont été appliquées vient en contact avec l'eau, cette perte en indice de protection par élimination à l'eau du filtre hydrophile étant d'autant plus marquée que l'association filtrante lipophile-hydrophile, présente dans la composition, est synergique au niveau du facteur de protection solaire.

On peut disposer de compositions antisolaires présentant des SPF et une résistance à l'eau améliorés en mettant en oeuvre des émulsions eau-dans-huile. En effet, un filtre hydrophile est plus rémanent à l'eau au sein d'une émulsion eau-dans-huile qu'au sein d'une émulsion huile-dans-eau. Cependant, comme il a été indiqué plus haut, de telles compositions ne donnent pas encore entièrement satisfaction dans la mesure où elles laissent après application une impression de gras particulièrement désagréable pour l'utilisateur.

On sait, notamment par les documents EP-A-272719, JP-05-032532 et FR-A-2706766 que l'addition de certains composés aminés lipophiles permet d'augmenter la rémanence à l'eau des filtres hydrosolubles acides.

Dans la demande de brevet EP-A-0275719 on a cherché à rendre substantives et résistantes à l'eau des compositions solaires renfermant des filtres acides, en associant ceux-ci à une amine grasse.

Ce type de solution est dans certains cas insatisfaisant du fait de l'impossibilité de combiner certains filtres acides avec des amines grasses et du fait aussi que les amines grasses peuvent provoquer des allergies de contact comme cela est décrit dans l'ouvrage "Adverse reactions to cosmetics" (Anton de Cornelis de Groot - Ed. Rijksuniversiteit Groningen, 1988) chapitre 5, p. 170 et suivantes.

JP-05-032532 et FR-A-2706766 décrivent l'utilisation de silicones aminées dans des compositions anti-solaires. Toutefois, on a constaté que les silicones aminées à indice d'acide élevé sont difficiles à formuler : en présence de filtre hydrosoluble, elles forment des précipités. D'autre part, les silicones aminées à faible indice d'acide doivent être utilisées en grande quantité pour produire un effet notable, ce qui a pour conséquence un risque toxicologique et peut nuire à la stabilité de la formule.

La demanderesse a maintenant découvert une nouvelle composition cosmétique mettant en oeuvre un agent filtrant le rayonnement ultraviolet palliant les inconvénients de l'art antérieur et présentant de plus une rémanence à l'eau améliorée.

L'amélioration de ces propriétés est particulièrement intéressante dans le cas des compositions solaires sous forme d'émulsions huile dans eau.

La présente invention a ainsi pour premier objet une composition cosmétique filtrante, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un agent filtrant le rayonnement ultraviolet et au moins un polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères.

Les polymères hyperbranchés sont des constructions moléculaires ayant une structure ramifiée, en général autour d'un coeur. Leur structure est en règle générale dépourvue de symétrie : les unités de base ou monomères ayant servi à la construction du polymère hyperbranché peuvent être de natures différentes et leur répartition est irrégulière. Les

branches du polymère peuvent être de natures et de longueurs différentes. Le nombre d'unités de base, ou monomères, peut être différent suivant les différentes ramifications. Tout en étant asymétriques, les polymères hyperbranchés peuvent avoir : une structure extrêmement ramifiée, autour d'un cœur ; des couches ou générations successives de ramifications ; une couche de chaînes terminales.

Les polymères hyperbranchés sont généralement issus de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères AB<sub>x</sub>, A et B étant des groupements réactifs susceptibles de réagir ensemble, x étant un entier supérieur ou égal à 2, mais d'autres procédés de préparation peuvent être envisagés. Les polymères hyperbranchés se caractérisent par leur degré de polymérisation DP = 1-b, b étant le pourcentage de fonctionnalités, non terminales, de B qui n'ont pas réagi avec un groupement A. La condensation étant non systématique, au contraire de la synthèse de dendrimères, le degré de polymérisation est inférieur à 100%. De façon habituelle, par les méthodes de synthèses connues, DP est compris entre 15 et 90%. On peut faire réagir un groupement terminal T sur le polymère hyperbranché pour obtenir une fonctionnalité particulière en extrémité de chaînes.

De tels polymères sont décrits en particulier dans B.I.Voit, *Acta Polymer.*, **46**, 87-99 (1995) ; EP-682059 ; WO-9614346 ; WO-9614345 ; WO-9612754.

Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux. De tels polymères dits pontés ou « bridged » entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.

Certains polymères hyperbranchés, en particulier ceux qui présentent une ramification régulière, bien que n'étant pas formés par une addition séquentielle régulière d'unités de base, donnent des résultats particulièrement intéressants dans les compositions selon la présente invention.

Les dendrimères sont des polymères et oligomères hautement ramifiés, également connus en soi, ayant une structure chimique bien définie, et on dit que ce sont des polymères hyperbranchés « parfaits ». En règle générale, les dendrimères comprennent un cœur, un nombre déterminé de générations de branches, ou fuseaux, et des groupes terminaux. Les générations de fuseaux sont constituées d'unités structurales, qui sont identiques pour une même génération de fuseaux et qui peuvent être identiques ou différentes pour des générations de fuseaux différentes. Les générations de fuseaux s'étendent radialement en une progression géométrique à partir du cœur. Les groupes terminaux d'un dendrimère de la N<sup>ième</sup> génération sont les groupes fonctionnels terminaux des fuseaux de la N<sup>ième</sup> génération ou génération terminale. De tels polymères sont décrits en particulier dans D.A.Tomalia, A.M.Naylor et W.A.Goddard III, *Angewandte Chemie*, Int.Ed.Engl.**29**, 138-175 (1990) ; C.J.Hawker et J.M.J.Frechet, *J.Am.Chem.Soc.*, **112**, 7638 (1990) ; B.I.Voit, *Acta Polymer.*, **46**, 87-99 (1995) ; N.Ardoin et D.Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **132**, 875-909 (1995).

On peut également définir plus particulièrement les dendrimères par la formule (DI) suivante :

$$C[A_1B_1(A_2B_2(\dots(A_{n-1}B_{n-1}(A_nB_n(T)r_n)r_{n-1})r_{n-2}\dots)r_2)r_1]_s \quad (DI)$$

dans laquelle :

- 5       - C représente le coeur, relié par un nombre  $s$  de fonctionnalités à  $s$  fuseaux  $A_1B_1$  par l'intermédiaire des groupements  $A_1$  ;
- $s$  est un nombre entier supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal au nombre de fonctionnalités de C ;
- 10       - l'indice  $i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) est un nombre entier qui désigne la génération de chaque fuseau ;
- $r_i$  ( $i=1, 2, \dots, n-1$ ) représente le nombre de fonctionnalités du groupement  $B_i$  appartenant au fuseau  $(A_iB_i)$ ,  $r_i$  étant un entier supérieur ou égal à 2
- 15       - pour chaque fuseau  $(A_iB_i)$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ), le groupement  $B_i$  est relié à  $r_i$  groupements  $A_{i+1}$  d'un fuseau  $(A_{i+1}B_{i+1})$  ;
- chaque groupement  $A_i$  ( $i \geq 2$ ) est relié à un seul groupement  $B_{i-1}$  du fuseau  $(A_{i-1}B_{i-1})$  ;
- 20       - le fuseau de  $n^{\text{ième}}$  génération  $A_nB_n$  est chimiquement lié à un nombre  $r_n$  de groupes terminaux T,  $r_n$  étant un entier supérieur ou égal à zéro.

25       La définition des dendrimères donnée ci-dessus inclut des molécules à ramifications symétriques ; elle inclut également des molécules à ramification non symétrique, comme par exemple les dendrimères dont les fuseaux sont des groupements lysine, dans lesquels le branchement d'une génération de fuseaux sur la précédente se fait sur les amines  $\alpha$  et  $\varepsilon$  de la lysine, ce qui conduit à une différence dans la longueur des fuseaux des différentes ramifications.

30       Les polymères denses en étoiles, ou « dense star polymer », les polymères éclatés en étoile, ou « starburst polymer », les dendrimères en baguette, ou « rod-shaped dendrimer », sont inclus dans la présente définition des dendrimères. Les molécules dénommées arborols et molécules en cascade entrent également dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

35       Plusieurs dendrimères peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux pour donner des entités connues sous le nom de « dendrimères pontés », « agrégats de dendrimères »

40       ou « bridged dendrimer ». De telles entités sont incluses dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

45       Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclut des ensembles monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.

50       L'invention concerne plus particulièrement les polymères hyperbranchés à groupements terminaux aminés et les dendrimères à groupements terminaux aminés.

Préférentiellement, en particulier pour des raisons de solubilité, leurs groupements terminaux sont porteurs d'une fonction amine primaire.

On peut se reporter aux documents suivants dans lesquels sont décrits des dendrimères dont le groupe terminal comporte une fonction amine, le contenu de ces documents étant incorporé par référence dans la présente description : US-4,694,064 ; US-4,507,466 ; US-4,631,337 ; US-4,558,120 ; US-4,568,737 ; US-4,587,329 ; WO-A-9502008 ; WO-A-9314147 ; EP-234408 ; US-4,289,872 ; US-4,360,646 ; Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 85, 5409-5413 (1988).

Les dendrimères à groupes terminaux aminés sont par exemple des polyamidoamines, comme par exemple ceux commercialisés sous la marque STARBURST PAMAM par la société DENDRITECH (copolymères séquencés d'éthylène diamine et d'acrylate de méthyle). Ils peuvent également être choisis parmi les dendrimères du type polyalkylamine, comme par exemple les polyéthylèneimines et les polypropylèneimines fabriqués par la société DSM.

Les polymères hyperbranchés et les dendrimères à groupes terminaux aminés peuvent également être constitués d'un coeur et de générations d'unités de base, monomères ou fuseaux, de toutes natures, sur lesquels un groupe terminal T porteur d'une fonction amine a été greffé.

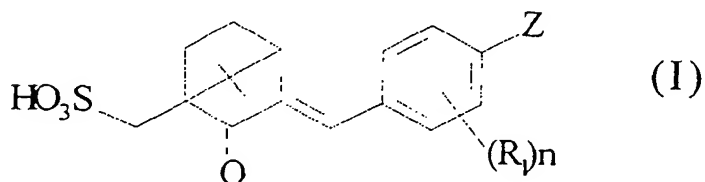
De préférence, le polymère est choisi parmi les dendrimères.

L'invention concerne plus particulièrement les agents filtrant le rayonnement ultraviolet du type hydrophile, plus particulièrement encore ceux comportant au moins un radical acide organique.

La présente invention vise plus particulièrement mais non exclusivement les filtres hydrophiles contenant au moins un radical sulfonique  $-SO_3H$ . Elle s'applique cependant aussi aux compositions contenant des filtres hydrophiles à radical carboxylique.

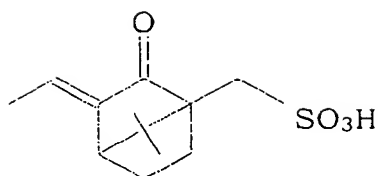
Comme exemple de filtres acides contenant au moins un groupe  $SO_3H$ , on peut citer les dérivés sulfoniques du 3-benzylidène 2-bornanone et notamment ceux de formules (I), (II), (III), (IV), et (V) suivantes :

Formule (I) :



dans laquelle :

- Z désigne un groupement



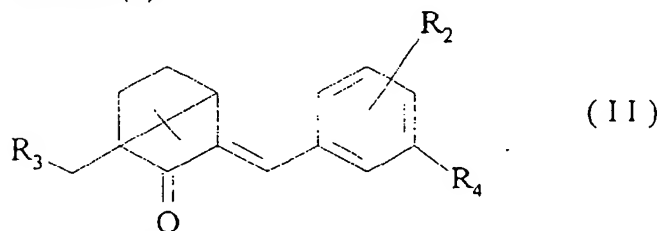
- n est égal à 0 ou est un nombre entier compris entre 1 et 4 ( $0 \leq n \leq 4$ )

- 5 -  $R_1$ , représente un ou plusieurs radicaux alkyle ou alkoxy, identiques ou différents, linéaires ou ramifiés, contenant de 1 à 4 atomes de carbone environ

Un composé de formule I particulièrement préféré est celui correspondant à  $n = 0$  : l'acide benzène 1,4 [di(3-méthylidénecampho 10-sulfonique)].

10

Formule (II) :



dans laquelle :

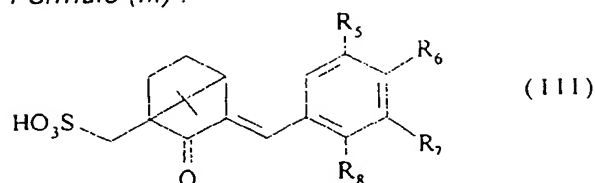
- 15 -  $R_2$  désigne un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone environ ou un radical  $-SO_3H$ .  
 -  $R_3$  et  $R_4$  désignent un atome d'hydrogène ou un radical  $-SO_3H$ , au moins un des radicaux  $R_2$ ,  $R_3$  ou  $R_4$  désignant le radical  $-SO_3H$ ,  $R_2$  et  $R_4$  ne pouvant désigner simultanément un radical  $-SO_3H$ .

20

On peut citer comme exemples particuliers les composés suivants de formule (II) dans laquelle :

- 25 •  $R_2$  désigne le radical  $-SO_3H$  en position para du benzylidénecamphre et  $R_3$  et  $R_4$  désignent chacun un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide 4-(3-méthylidénecamphre) benzène sulfonique.
- $R_2$  et  $R_4$  désignent chacun un atome d'hydrogène et  $R_3$  désigne un radical  $-SO_3H$ , c'est-à-dire l'acide 3-benzylidène campho-10-sulfonique.
- 30 •  $R_2$  désigne un radical méthyle en position para du benzylidénecamphre,  $R_4$  un radical  $-SO_3H$  et  $R_3$  un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide 2-méthyl 5-(3-méthylidénecamphre) benzène sulfonique.
- 35 •  $R_2$  désigne un atome de chlore en position para du benzylidénecamphre,  $R_4$  un radical  $-SO_3H$  et  $R_3$  un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide 2-chloro 5-(3-méthylidénecamphre) benzène sulfonique.
- 40 •  $R_2$  désigne un radical méthyle en position para du benzylidénecamphre,  $R_4$  désigne un atome d'hydrogène et  $R_3$  désigne un radical  $-SO_3H$ , c'est-à-dire l'acide 3-(4-méthyl) benzylidène campho 10-sulfonique.

Formule (III) :



5

dans laquelle :

10 - R<sub>5</sub> et R<sub>7</sub> désignent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 8 atomes de carbone environ, l'un au moins des radicaux R<sub>5</sub> et R<sub>7</sub> représentant un radical hydroxyle, alkyle ou alcoxy,

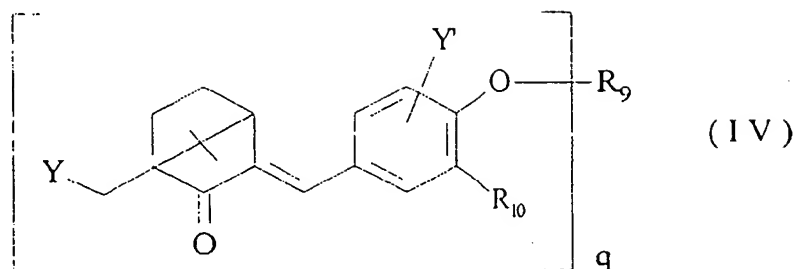
15 - R<sub>6</sub> et R<sub>8</sub> désignent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, l'un au moins des radicaux R<sub>6</sub> et R<sub>8</sub> désignent le radical hydroxyle, sous réserve que lorsque R<sub>5</sub> et R<sub>8</sub> désignent un atome d'hydrogène et que R<sub>6</sub> désigne un radical hydroxyle, R<sub>7</sub> ne désigne pas un radical alcoxy ou un atome d'hydrogène.

On peut citer comme exemples particuliers les composés suivants de formule (III) dans laquelle :

- 20 • R<sub>5</sub> est un radical méthyle, R<sub>6</sub> un atome d'hydrogène, R<sub>7</sub> un radical tertibutyle, R<sub>8</sub> un radical hydroxyle, c'est-à-dire l'acide (3-t-butyl 2-hydroxy 5-méthyl) benzylidène campho-10-sulfonique.
- 25 • R<sub>5</sub> est un radical méthoxy, R<sub>6</sub> un atome d'hydrogène, R<sub>7</sub> un radical tertibutyle, R<sub>8</sub> un radical hydroxyle, c'est-à-dire l'acide (3-t-butyl 2-hydroxy 5-méthoxy) benzylidène campho-10-sulfonique.
- 30 • R<sub>5</sub> et R<sub>7</sub> désignent chacun un radical tertibutyle, R<sub>6</sub> un radical hydroxyle, R<sub>8</sub> un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide (3,5-diterbutyl 4-hydroxy) benzylidène campho-10-sulfonique.



Formule (IV) :



5 dans laquelle :

- R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 18 atomes de carbone environ, un radical alcényle, linéaire ou ramifié, contenant de 3 à 18 atomes de carbone environ, un groupement

10

-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>OH, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-H, ou -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub>,

ou encore un radical divalent : -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>- ou -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-

15

n étant un nombre entier compris entre 1 et 6 (1 ≤ n ≤ 6) et m un nombre entier compris entre 1 et 10 (1 ≤ m ≤ 10),

20

- R<sub>10</sub> désigne un atome d'hydrogène, un radical alcoxy contenant de 1 à 4 atomes de carbone environ ou un radical divalent - O - relié au radical R<sub>9</sub> lorsque celui-ci est divalent lui aussi,

- q désigne un nombre entier égal à 1 ou 2, étant entendu que si q est égal à 2, R<sub>9</sub> doit désigner un radical divalent,

25

- Y et Y' désignent un atome d'hydrogène ou un radical -SO<sub>3</sub>H, au moins un de ces radicaux Y ou Y' est différent de l'hydrogène.

30

On peut citer comme exemples particuliers les composés suivants de formule (IV) dans laquelle :

- q est égal à 1, Y et R<sub>10</sub> désignent chacun un atome d'hydrogène, R<sub>9</sub> désigne un radical méthyle, Y' en position 3 désigne un radical -SO<sub>3</sub>H, c'est-à-dire l'acide 2-méthoxy 5-(3-méthylidénecamphre) benzène sulfonique.

35

- q est égal à 1, Y désigne un radical -SO<sub>3</sub>H, Y' un atome d'hydrogène, R<sub>10</sub> un radical divalent -O- relié à R<sub>9</sub> désignant un radical méthylène, c'est-à-dire l'acide 3-(4,5-méthylènedioxy) benzylidène campho-10-sulfonique.

40

- q est égal à 1, Y désigne un radical -SO<sub>3</sub>H, Y' et R<sub>10</sub> désignent tous deux un atome d'hydrogène, R<sub>9</sub> désigne un radical méthyle, c'est-à-dire l'acide 3-(4-méthoxy) benzylidène campho-10-sulfonique.

45

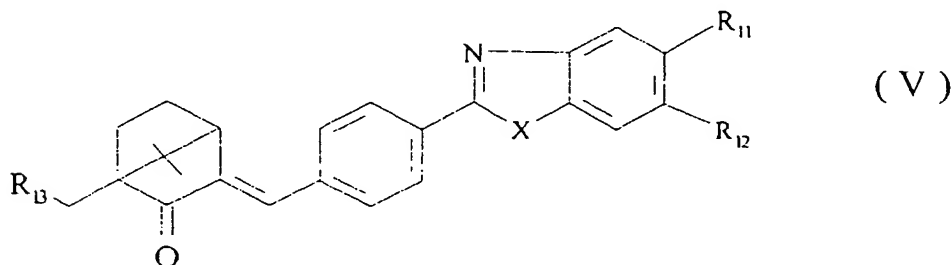
- q est égal à 1, Y désigne un radical -SO<sub>3</sub>H, Y' un atome d'hydrogène; R<sub>9</sub> désigne un radical méthyle, R<sub>10</sub> désigne un radical méthoxy, c'est-à-dire l'acide 3-(4,5-diméthoxy) benzylidène campho-10-sulfonique.

- q est égal à 1, Y désigne un radical  $-\text{SO}_3\text{H}$ , Y' et  $\text{R}_{10}$  désignent tous deux un atome d'hydrogène;  $\text{R}_9$  un radical n butyle, c'est-à-dire l'acide 3-(4-n.butoxy) benzylidène campho-10-sulfonique.

5

- q est égal à 1, Y désigne un radical  $-\text{SO}_3\text{H}$ , Y' un atome d'hydrogène;  $\text{R}_9$  désigne un radical n butyle,  $\text{R}_{10}$  un radical méthoxy, c'est-à-dire l'acide 3-(4-n.butoxy 5-méthoxy) benzylidène campho-10-sulfonique.

10 Formule (V) :



dans laquelle :

15 -  $\text{R}_{11}$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone environ ou un radical  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,

-  $\text{R}_{12}$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone environ,

20 -  $\text{R}_{13}$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  
- l'un au moins des radicaux  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}_{13}$  désignant un radical  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,

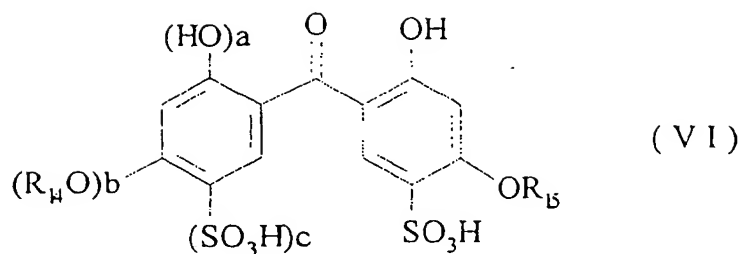
25 - X est un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement  $-\text{NR}-$ , R étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone environ.

30 On peut citer comme exemple particulier de formule (V) : le composé dans lequel X désigne un radical  $-\text{NH}-$ ,  $\text{R}_{11}$  désigne un radical  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{13}$  désignent tous deux un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide 2-[4-(camphométhylidène) phényl] benzimidazole-5-sulfonique.

Les composés de structures (I), (II), (III), (IV), (V) sont respectivement décrits dans le brevet US 4.585.597 et les brevets FR 2.236.515, 2.282.426, 2.645.148, 2.430.938, 2.592.380.

35

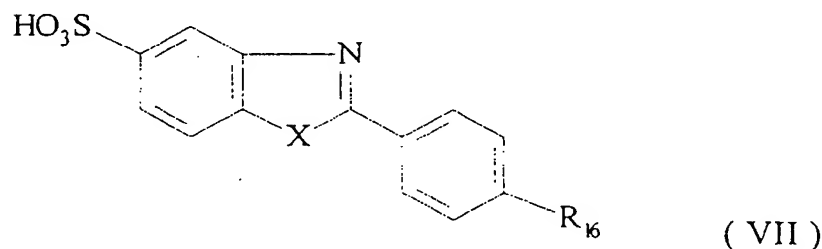
Le filtre à groupement sulfonique peut également être un dérivé sulfonique de benzophénone de formule (VI) :



dans laquelle :

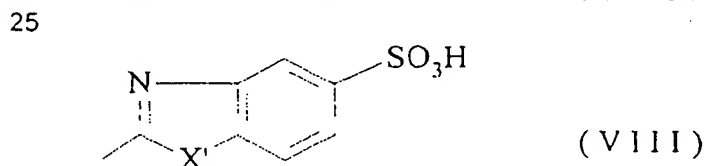
- 5 -  $R_{14}$  et  $R_{15}$ , identiques ou différents, désignent soit un atome d'hydrogène soit un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 8 atomes de carbone environ.
- a, b et c, identiques ou différents, sont égaux à 0 ou 1.
- 10 On peut citer comme exemple particulier de formule (VI) : l'acide 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone 5-sulfonique (composé de formule VI dans laquelle a, b, et c sont égaux à zéro, et  $R_{15}$  désigne un radical méthyle).

- 15 Le filtre à groupement sulfonique peut encore être un dérivé sulfonique de benzimidazole de formule :



dans laquelle :

- 20 - X désigne un atome d'oxygène ou un radical -NH-
- $R_{16}$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 8 atomes de carbone environ ou un groupement de formule



dans laquelle X' représente un atome d'oxygène ou un radical -NH-.

- 30 On peut citer comme exemples particuliers les composés suivants de formule (VII) dans laquelle:
- X désigne le radical -NH- et  $R_{16}$  désigne un atome d'hydrogène : l'acide 2-phénylbenzimidazole 5-sulfonique.
- 35 - X désigne le radical -NH-,  $R_{16}$  désigne le groupement de formule (VIII) dans lequel

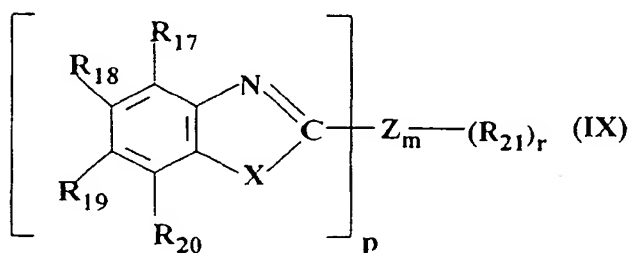
X' désigne le radical -NH- : l'acide benzène 1,4 -di(benzimidazol -2 yl-5-sulfonique).

- X désigne un atome d'oxygène, R<sub>16</sub> désigne le groupement de formule (VIII) dans lequel X' désigne un atome d'oxygène : l'acide benzène 1,4-di (benzoxazol -2 yl -5-sulfonique).

Les composés de formule VI et VII sont des composés connus pouvant être préparés selon des méthodes classiques décrites dans l'art antérieur.

10

Le filtre à groupement sulfonique peut encore être un dérivé sulfonique de benzimidazole de formule (IX) :



15

dans laquelle :

- R<sub>21</sub> représente l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>, hétéroaryle en C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>, acyloxy en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, -SO<sub>3</sub>Y ou -COOY,

20

- Y représente l'atome d'hydrogène, un sel d'un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un cation d'une base organique,

- R<sub>17</sub> à R<sub>20</sub>, identiques ou différents représentent un groupement nitro ou l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>, hétéroaryle en C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>, acyloxy en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, -SO<sub>3</sub>Y ou -COOY, l'un au moins de R<sub>17</sub> à R<sub>21</sub> étant -SO<sub>3</sub>Y,

25

- X représente l'atome de soufre, d'oxygène ou un groupement NR<sub>22</sub>,

30

- R<sub>22</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

- r représente 0 ou un nombre entier allant de 1 à 4,

35

- m représente 0 ou 1,

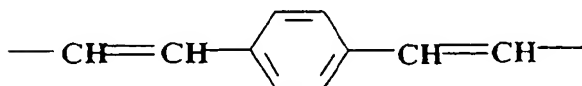
- p représente un nombre entier allant de 2 à 6,

40 - la somme (r + p) est inférieure ou égale à 6,

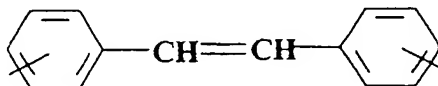
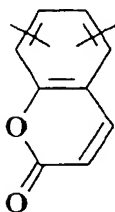
- Z représente un résidu organique ayant (p+1) fonctionnalités et une ou plusieurs liaisons doubles disposées de telle sorte que les fragments aromatiques entre les crochets [ ] soient conjugués entre eux. Parmi les groupements Z préférés, on peut citer :

45

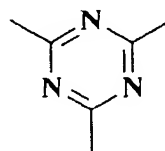
un groupement alkyle aliphatique insaturé en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, qui peut être éventuellement interrompu par un groupement aryle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> ou hétéroaryle en C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, comme par exemple : -CH=CH-, -CH=CH-CH=CH-,



un groupement aryle en C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>, qui peut être interrompu par un groupement alkyle aliphatique insaturé, comme par exemple un groupement phényle, bi-phényle, naphthyle,



un groupement hétéroaryle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, comme par exemple :



où R<sub>22</sub> a la même définition que ci-dessus.

Des agents filtrants répondant à la formule (IX) sont décrits dans la demande de brevet EP-669323 dont le contenu est incorporé par référence dans la présente description.

Le filtre UV, préférentiellement hydrophile, comportant en particulier au moins un radical acide, et notamment sulfonique, est généralement présent dans les compositions filtrantes selon l'invention à une concentration totale comprise entre 0,2 et 10 % environ et de préférence 0,5 et 5 % environ en poids par rapport au poids total de la composition.

Le polymère hyperbranché ou le dendrimère sont de préférence présents dans les compositions filtrantes à une concentration totale comprise entre 0,01 et 20 % environ et de préférence 0,1 et 10 % environ en poids par rapport au poids total de la composition.

Le polymère hyperbranché ou le dendrimère à groupes terminaux aminés préférentiellement utilisé dans le cadre de la présente invention est utile en tant que composé neutralisant la fonction acide du filtre hydrophile, la neutralisation étant obtenue avec une quantité de polymère hyperbranché ou de dendrimère compatible avec la réalisation d'une composition cosmétique.

Le polymère hyperbranché ou le dendrimère à groupes terminaux aminés sont de préférence présents dans les compositions filtrantes en une proportion nécessaire à la neutralisation d'au moins 50 % des fonctions acides du filtre hydrophile.

Encore plus préférentiellement, cette quantité correspond à la neutralisation de 100 % des fonctions acides.

Des exemples de compositions cosmétiques filtrantes préférées selon l'invention comprennent les associations de filtre UV hydrophile acide et de dendrimère à groupes terminaux aminés suivantes :

- dérivé de formule (I) dans laquelle  $n=0$  ou acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), également appelé Mexoryl SX neutralisé à 100 % par STARBURST PAMAM DENDRIMER (GEN.3) vendu par DENDRITECH.
- dérivé sulfonique de benzimidazole de formule (VII) dans laquelle X désigne le radical -NH- et R16 désigne un atome d'hydrogène (acide 2-phénylbenzimidazole 5-sulfonique : Eusolex 232 vendu par MERCK), neutralisé à 100 % par le STARBURST PAMAM DENDRIMER (GEN.3) vendu par DENDRITECH.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent contenir un ou plusieurs filtres solaires complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB, hydrophiles ou lipophiles autres, bien sûr, que les filtres décrits ci-avant.

Ces filtres complémentaires sont choisis de préférence parmi les dérivés cinnamiques tels que par exemple le p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle, les dérivés salicyliques comme par exemple le salicylate de 2-éthylhexyle et le salicylate d'homomenthyle, les dérivés du camphre comme par exemple le 3(4-méthylbenzylidène)camphre, les dérivés de triazine tels que la 2,4,6-tris [p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino] 1,3,5-triazine, les dérivés de la benzophénone tels que la 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone, les dérivés du dibenzoylméthane tels que le 4-tert-butyl 4'-méthoxydibenzoylméthane, les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate tels que le  $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque comme par exemple le paradiméthylaminobenzoate d'octyle, l'antranilate de menthyle, les polymères filtres et silicones filtres décrits dans la demande WO-93-04665.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent encore contenir des nanopigments d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane, de fer, de zinc ou de cérium.

Les nanopigments d'oxydes métalliques enrobés ou non enrobés sont en particulier décrits dans la demande EP-518772.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les silicones, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, de préférence non ioniques, les charges, les séquestrants, les polymères autres que ceux décrits ci-avant, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leur mélange, la vaseline, la paraffine, la lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée ; ils comprennent également les acides gras, les alcools gras tels que l'alcool laurique, cétylique, myristique, stéarique, palmitique, oléique ainsi que le 2-octyldodécanol, les esters d'acides gras tels que le monostéarate de glycérol, le monostéarate de

polyéthylèneglycol, le myristate d'isopropyle, l'adipate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate d'octyle, les benzoates d'alcools gras en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> (Finsolv TN de FINETEX), l'alcool myristique polyoxypropyléné à 3 moles d'oxyde de propylène (WITCONOL APM de WITCO), les triglycérides d'acides gras en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> tels que les

5 triglycérides d'acide caprylique/caprique.

Les huiles sont choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment l'huile de palme hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, l'huile de Purcellin (octanoate de stéaryle), les huiles de

10 silicone et les isoparaffines.

Les cires sont choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse. On peut citer notamment les cires d'abeille, les cires de Carnauba, de Candelila, de canne à sucre, du Japon, les ozokérites, la cire de Montan, les cires

15 microcristallines, les paraffines, les cires et résines de silicone.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol, la glycérine et le sorbitol.

20 Les épaississants de préférence non ioniques, peuvent être choisis parmi les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la cétylhydroxyéthylcellulose, les silices comme par exemple la Bentone Gel MiO vendue par la société NL INDUSTRIES ou la Veegum Ultra, vendue par la société POLYPLASTIC.

25 Les compositions de l'invention sont préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art. Il est possible lors de la préparation de la composition d'empâter le filtre acide avec le polymère hyperbranché ou le dendrimère puis d'ajouter les autres constituants de la composition et d'homogénéiser. Il est aussi possible de les faire réagir

30 préalablement par exemple par addition d'une solution de polymère hyperbranché ou de dendrimère dans l'éthanol ou le dichlorométhane à une solution aqueuse de filtre acide, suivie d'une évaporation du solvant, et d'introduire le produit issu de cette réaction dans la composition.

35 La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

40 Cette composition peut se présenter en particulier sous forme d'émulsion telle qu'une crème, un lait ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham,

45 Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2315991 et FR 2416008.

Un autre objet de la présente invention est un procédé de traitement cosmétique de la peau ou des cheveux destiné à les protéger contre les effets des rayons UV consistant à

50 appliquer sur ceux-ci une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaires, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de bâtonnet solide, de mousse aérosol ou de spray.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique, de laque pour cheveux et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

Un autre objet de l'invention est une association filtrante comprenant d'une part un filtre hydrophile comportant au moins un radical acide tel que décrit ci-dessus et, d'autre part, au moins un polymère choisi parmi un polymère hyperbranché et un dendrimère tels que décrits également ci-dessus.

Le polymère hyperbranché et/ou le dendrimère sont choisis de préférence à groupes terminaux aminés et de préférence sont présents en une proportion nécessaire à la neutralisation d'au moins 50 % des fonctions acides du filtre hydrophile.

Le polymère hyperbranché et/ou le dendrimère à groupes terminaux aminés sont, encore plus préférentiellement, présent en une proportion nécessaire à la neutralisation de 100 % des fonctions acides du filtre hydrophile.

Un autre objet de la présente invention est l'utilisation de l'association ci-dessus pour la préparation de compositions cosmétiques.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un polymère hyperbranché et/ou d'un dendrimère pour améliorer la rémanence à l'eau d'une composition cosmétique comprenant au moins un agent filtrant, notamment hydrophile et plus particulièrement un agent filtrant comportant au moins un radical acide organique, et l'utilisation d'un polymère hyperbranché et/ou d'un dendrimère pour améliorer la rémanence à l'eau d'une composition antisolaires.

L'invention sera plus complètement illustrée par les exemples ci-après qui ne sauraient être considérés comme apportant une quelconque limitation.



EXEMPLES :

On a préparé diverses formulations antisolaires se présentant sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau et contenant (les quantités sont exprimées en % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition) :

Composition anti-solaire :Phase A:

10	Mélange d'alcools cétylstéarylique et cétylstéarylique oxyéthylénés (33OE) vendu sous la dénomination DEHSCONET 390 par la société TENSIA	7 %
15	Stéarate de glycérol (mono/di 40/50) vendu sous la dénomination CERASYNTH SD par la société ISP	2 %
	Alcool cétylique	1,5 %
20	Polydiméthysiloxane vendu sous la dénomination DC 200 Fluid-350cst par la société Dow Corning	1,5 %
	Huile de vaseline vendue par la société ESSO sous la dénomination MARCOL 82	15 %
25	<u>Phase B:</u>	
	Filtre UV	3 %
30	Eau	qs
	Neutralisant	qsp pH=7 de la phase B
35	<u>Phase C:</u>	
	Glycérine	20%
	Conservateurs	qs
40	Eau déminéralisée	qsp 100

Les filtres UV sont choisis parmi :

- 45
- le dérivé de formule (I) dans laquelle  $n=0$  ou acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), désigné : Filtre I,
  - 50 - le dérivé sulfonique de benzimidazole de formule (VII) dans laquelle X désigne le radical -NH- et R16 désigne un atome d'hydrogène (acide 2-phénylbenzimidazole 5-sulfonique : Eusolex 232 vendu par MERCK).

Les neutralisants sont choisis parmi :

- 5 - le dendrimère STARBURST PAMAM DENDRIMER (GEN.3) vendu par DENDRITECH, désigné PAMAM GEN.3
- le dendrimère STARBURST PAMAM DENDRIMER (GEN.5) vendu par DENDRITECH, désigné PAMAM GEN.5
- 10 - la triéthanolamine, désignée TEA.

15 Mode opératoire : On a réalisé chacune de ces émulsions de la manière suivante: les phases A et C ont été préalablement chauffées et homogénéisées à 80°C. La phase A a ensuite été dispersée sous agitation rapide dans la phase C. On a laissé le mélange homogénéiser pendant quelques minutes. On a préparé la phase B en ajoutant du neutralisant au filtre en milieu aqueux jusqu'à pH7, puis on a ajouté B à l'émulsion A+C. On a laissé homogénéiser jusqu'à température ambiante.

20 On a évalué la rémanence à l'eau « in vitro » des compositions antisolaires par dosage spectrophotométrique des filtres UV dans une formule appliquée sur un tissu de laine avant et après lavage à l'eau.

25 Protocole expérimental :

On applique 1,5mg/cm<sup>2</sup> de la formule à étudier sur un rectangle de tissu de laine (qualité « Worsted Flannel » 4x8cm<sup>2</sup>) et on laisse sécher à température ambiante pendant 10minutes.

- 30 - Echantillons témoins (quatre échantillons) :
  - ⇒ mesure de Q1= quantité de filtre déposée sur le tissu (pesée)
  - ⇒ extraction par un solvant adéquat
  - ⇒ dosage spectrophotométrique du filtre :
- 35        mesure de Q2= quantité de filtre sur le tissu après extraction
  - ⇒ calcul du rendement d'extraction  $R=100 \times Q2/Q1$

- 40 - Echantillons bain (quatre échantillons) :
  - ⇒ mesure de Q'1= quantité de filtre déposée sur le tissu (pesée)
  - ⇒ les tissus sont immergés dans un bain d'eau thermostaté à 28°C sous agitation pendant 20minutes
  - ⇒ séchage à l'étuve à 60°C pendant 1heure
- 45        ⇒ extraction par un solvant adéquat
  - ⇒ dosage spectrophotométrique du filtre :
  - mesure de Q'2= quantité de filtre sur le tissus après lavage et extraction
  - ⇒ mesure des quantités de filtre sur le tissu

50

calcul de la rémanence à l'eau :

$$\% \text{ rémanence} = \frac{Q'2 \times Q1}{Q2 \times Q'1}$$

5

Résultats :

Composition	1	2	3	4	5
filtre UV	Filtre I	Filtre I	Eusolex 232	Eusolex 232	Eusolex 232
Neutralisant	PAMAM GEN.3	TEA	PAMAM GEN.3	PAMAM GEN.5	TEA
% de neutralisant (*)	2,1%	1,8%	1,4%	1,3%	1,6%
% de rémanence	71%	4%	79%	74%	1%

(\*) % en matière active

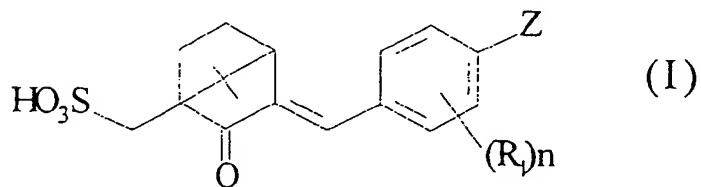
10

Les compositions 1, 3 et 4, selon l'invention montrent une rémanence à l'eau exceptionnelle, en particulier par comparaison avec les compositions 2 et 5, selon l'art antérieur.

REVENDICATIONS

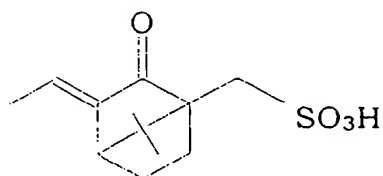
- 5 1. Composition cosmétique filtrante, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un agent filtrant le rayonnement ultraviolet et au moins polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère est choisi parmi les polymères hyperbranchés à groupements terminaux aminés et les dendrimères à groupements terminaux aminés.
- 15 3. Composition l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les groupes terminaux du polymère hyperbranché et/ou du dendrimère portent des fonctions amines primaires.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère est choisi parmi les dendrimères.
- 20 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le dendrimère est choisi parmi les polyamidoamines et les polyalkylamines.
- 25 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le dendrimère est choisi parmi les copolymères séquencés d'éthylène diamine et d'acrylate de méthyle.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'agent filtrant le rayonnement ultraviolet est un agent hydrophile.
- 30 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'agent filtrant le rayonnement ultraviolet comporte au moins un radical acide.
- 35 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le radical acide de l'agent hydrophile filtrant le rayonnement ultraviolet est un radical sulfonique  $-\text{SO}_3\text{H}$
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'agent hydrophile filtrant le rayonnement ultraviolet est un composé de structure 3-benzylidène 2-bornanone.
- 40 11. Composition selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'agent hydrophile filtrant le rayonnement ultraviolet répond à la formule (I) suivante :

45



dans laquelle :

- Z désigne un groupement de formule :

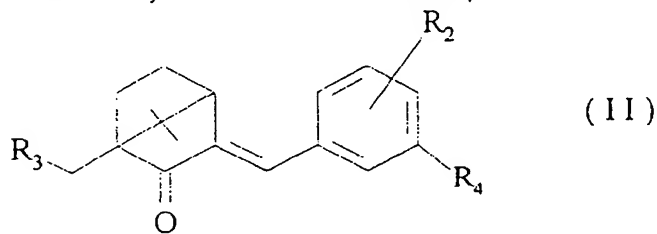


5

- n désigne 0 ou un nombre entier supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 4
- R<sub>1</sub> représente un ou plusieurs radicaux alkyle ou alkoxy, identiques ou différents, linéaires ou ramifiés, contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

10 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le composé de formule (I) est l'acide benzène 1,4 [di(3-méthylidénecampho-10-sulfonique)].

13. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que l'agent hydrophile filtrant le rayonnement ultraviolet répond à la formule (II) suivante :



15

dans laquelle

20 - R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, un radical -SO<sub>3</sub>H.

- R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> désignent un atome d'hydrogène ou un radical -SO<sub>3</sub>H, au moins un des radicaux R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> ou R<sub>4</sub> désignant le radical -SO<sub>3</sub>H, R<sub>2</sub> et R<sub>4</sub> ne pouvant désigner simultanément un radical-SO<sub>3</sub>H.

25

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que dans la formule (II) R<sub>2</sub> désigne le radical -SO<sub>3</sub>H en position para du benzylidène camphre et R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène.

30 15. Composition selon la revendication 13 caractérisée par le fait que dans la formule (II) R<sub>2</sub> et R<sub>4</sub> représente chacun un atome d'hydrogène et R<sub>3</sub> désigne -SO<sub>3</sub>H.

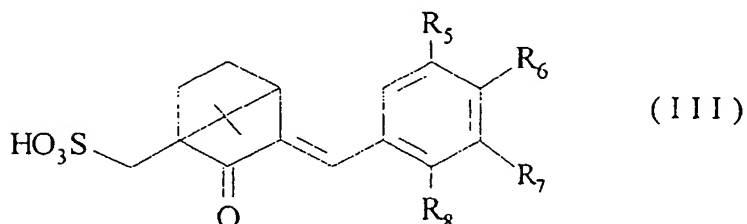
35 16. Composition selon la revendication 13 caractérisée par le fait que dans la formule (II) R<sub>2</sub> désigne le radical méthyle en position para du benzylidène camphre, R<sub>4</sub> un radical représente le radical SO<sub>3</sub>H et R<sub>3</sub> un atome d'hydrogène.

17. Composition selon la revendication 13 caractérisée par le fait que dans la formule (II)

40 R<sub>2</sub> désigne un atome de chlore en position para du benzylidène camphre, R<sub>4</sub> le radical -SO<sub>3</sub>H et R<sub>3</sub> un atome d'hydrogène.

18. Composition selon la revendication 13 caractérisée par le fait que dans la formule (II)  $R_2$  désigne le radical méthyle en position para du benzylidène camphre,  $R_4$  désigne un atome d'hydrogène et  $R_3$  désigne le radical  $-SO_3H$ .

- 5 19. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que l'agent hydrophile filtrant le rayonnement ultraviolet répond à la formule (III) suivante :



dans laquelle :

- 10 -  $R_5$  et  $R_7$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone ou un radical alcoxy linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, l'un au moins des radicaux  $R_5$  et  $R_7$  représentant un radical hydroxyle, alkyle ou alcoxy,
- 15 -  $R_6$  et  $R_8$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, l'un au moins des radicaux  $R_6$  et  $R_8$  désignant le radical hydroxyle,
- 20 - sous réserve que lorsque  $R_5$  et  $R_8$  désignent l'hydrogène et que  $R_6$  désigne le radical hydroxyle,  $R_7$  ne désigne pas un radical alcoxy ou un atome d'hydrogène.

20. Composition selon la revendication 19 caractérisée par le fait que dans la formule (III)

- 25  $R_5$  est un radical méthyle,  $R_6$  un atome d'hydrogène,  $R_7$  un radical tertibutyle et  $R_8$  un radical hydroxyle.

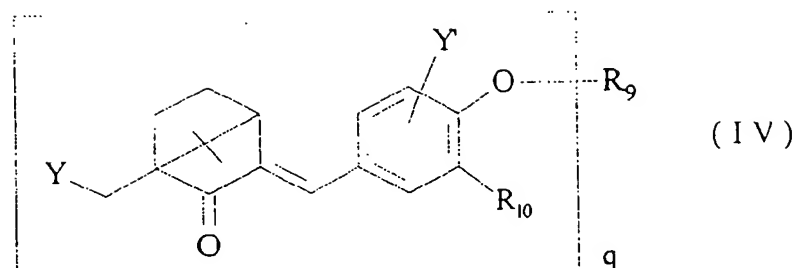
21. Composition selon la revendication 19 caractérisée par le fait que dans la formule (III)

- 30  $R_5$  est un radical méthoxy,  $R_6$  un atome d'hydrogène,  $R_7$  un radical tertibutyle et  $R_8$  un radical hydroxyle.

22. Composition selon la revendication 19 caractérisée par le fait que dans la formule (III)

- 35  $R_5$  et  $R_7$  désignent chacun un radical tertibutyle,  $R_6$  un radical hydroxyle et  $R_8$  un atome d'hydrogène.

23. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que l'agent hydrophile filtrant le rayonnement ultraviolet répond à la formule (IV) suivante :



dans laquelle

- 5 -  $R_9$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical alcényle, linéaire ou ramifié, contenant de 3 à 18 atomes de carbone, un groupement choisi parmi le groupe comprenant :

- $CH_2-CH(OH)-CH_2OH$ ,       $-(CH_2CH_2O)_n-H$ ,      ou     $-CH_2-CHOH-CH_3$ ,

10

ou un radical divalent :  $-(CH_2)_m-$  ou  $-CH_2-CHOH-CH_2-$   
 $n$  étant un nombre entier compris entre 1 et 6 ( $1 \leq n \leq 6$ ) et  $m$  un nombre entier compris entre 1 et 10 ( $1 \leq m \leq 10$ ).

- 15 -  $R_{10}$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alcoxy contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical divalent - O - relié au radical  $R_9$  lorsque celui-ci est divalent lui aussi.

- 20 -  $q$  désigne un nombre entier égal à 1 ou 2, étant entendu que si  $q$  est égal à 2,  $R_9$  doit désigner un radical divalent.

-  $Y$  et  $Y'$  désignent un atome d'hydrogène ou un radical  $-SO_3H$ , au moins un de ces radicaux  $Y$  ou  $Y'$  est différent de l'hydrogène.

- 25 24. Composition selon la revendication 23 caractérisée par le fait que dans la formule (IV)  $q$  est égal à 1,  $Y$  et  $R_{10}$  désignent chacun un atome d'hydrogène,  $R_9$  désigne un radical méthyle,  $Y'$  en position 3 désigne un radical  $-SO_3H$ .

- 30 25. Composition selon la revendication 23 caractérisée par le fait que dans la formule (IV)  $q$  est égal à 1,  $Y$  désigne un radical  $-SO_3H$ ,  $Y'$  un atome d'hydrogène;  $R_{10}$  un radical divalent -O- relié à  $R_9$  désignant un radical méthylène.

- 35 26. Composition selon la revendication 23 caractérisée par le fait que dans la formule (IV)  $q$  est égal à 1,  $Y$  désigne un radical  $-SO_3H$ ,  $Y'$  et  $R_{10}$  désignent tous deux un atome d'hydrogène;  $R_9$  désigne un radical méthyle

- 40 27. Composition selon la revendication 23 caractérisée par le fait que dans la formule (IV)  $q$  est égal à 1,  $Y$  désigne un radical  $-SO_3H$ ,  $Y'$  un atome d'hydrogène;  $R_9$  désigne un radical méthyle,  $R_{10}$  désigne un radical méthoxy

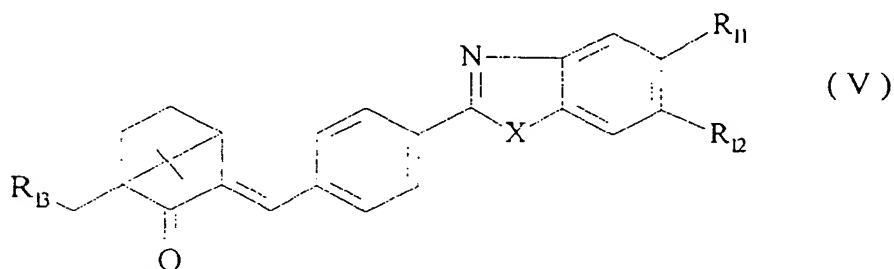
- 45 28. Composition selon la revendication 23 caractérisée par le fait que dans la formule (IV)

q est égal à 1, Y désigne un radical  $-\text{SO}_3\text{H}$ , Y' et  $\text{R}_{10}$  désignent tous deux un atome d'hydrogène;  $\text{R}_9$  un radical n butyle

29. Composition selon la revendication 23 caractérisée par le fait que dans la formule (IV)

q est égal à 1, Y désigne un radical  $-\text{SO}_3\text{H}$ , Y' un atome d'hydrogène;  $\text{R}_9$  désigne un radical n butyle,  $\text{R}_{10}$  un radical méthoxy

30. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que l'agent hydrophile filtrant le rayonnement ultraviolet répond à la formule (V) suivante :



dans laquelle :

-  $\text{R}_{11}$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 6 atomes de carbone, un radical  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

-  $\text{R}_{12}$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy linéaire ou ramifié contenant 1 à 6 atomes de carbone.

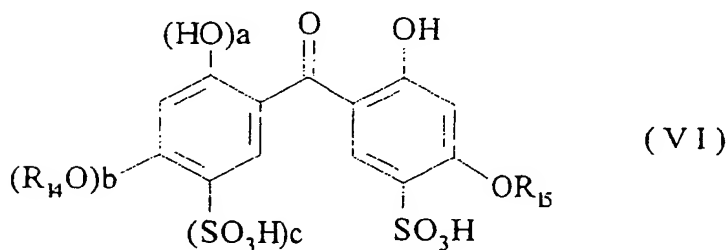
-  $\text{R}_{13}$  désigne un atome d'hydrogène, ou un radical  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

- l'un au moins des radicaux  $\text{R}_{11}$  ou  $\text{R}_{13}$  désigne un radical  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

- X est un atome d'oxygène ou de soufre, ou un groupement  $-\text{NR}-$ , R étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

31. Composition selon la revendication 30 caractérisée par le fait que dans la formule (V) X désigne un radical  $-\text{NH}-$ ,  $\text{R}_{11}$  désigne un radical  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{13}$  désignent tous deux un atome d'hydrogène.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée par le fait que l'agent hydrophile filtrant le rayonnement ultraviolet est un composé de formule (VI)



dans laquelle



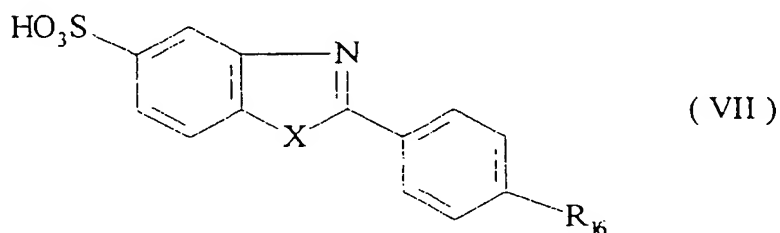
- $R_{14}$  et  $R_{15}$  identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 8 atomes de carbone
- a, b et c identiques ou différents sont égaux à 0 ou 1.

5

33. Composition selon la revendication 32 caractérisée par le fait que dans la formule (VI)  $a=b=c=0$  et  $R_{15}$  désigne un radical méthyle

10

34. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée par le fait que l'agent hydrophile filtrant le rayonnement ultraviolet est un composé de formule (VII)



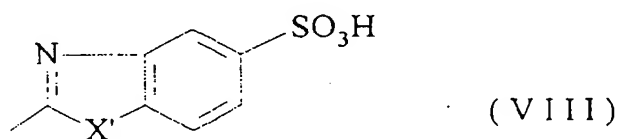
dans laquelle

15

- X désigne un atome d'oxygène ou un radical - NH -

-  $R_{16}$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupement de formule (VIII)

20



dans laquelle  $X'$  désigne indépendamment de X, un atome oxygène ou un radical - NH -

25

35. Composition selon la revendication 34 caractérisée par le fait que dans la formule (VII) X désigne le radical -NH-, et  $R_{16}$  désigne un atome d'hydrogène.

30

36. Composition selon la revendication 34 caractérisée par le fait que dans la formule (VII)

X désigne le radical -NH-,  $R_{16}$  désigne le groupement de formule (VIII) avec  $X'$  désignant le radical -NH-.

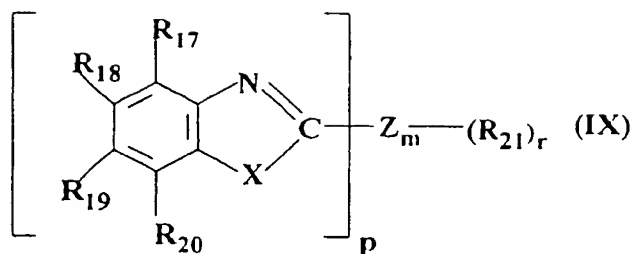
35

37. Composition selon la revendication 34 caractérisée par le fait que dans la formule (VII)

X désigne un atome d'oxygène,  $R_{16}$  désigne le groupement de formule (VIII) avec  $X'$  désignant un atome d'oxygène.

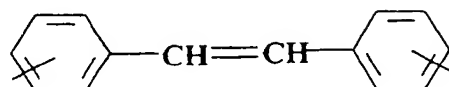
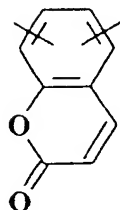
40

38. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée par le fait que l'agent hydrophile filtrant le rayonnement ultraviolet est un composé de formule (IX) :

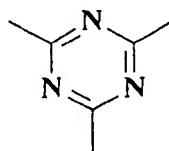
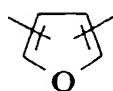


dans laquelle :

- 5 -  $R_{21}$  représente l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle en  $C_1-C_{18}$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , aryle en  $C_6-C_{15}$ , hétéroaryle en  $C_5-C_{15}$ , acyloxy en  $C_2-C_{18}$ ,  $-SO_3Y$  ou  $-COOY$ ,
- $Y$  représente l'atome d'hydrogène, un sel d'un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un cation d'une base organique,
- 10 -  $R_{17}$  à  $R_{20}$ , identiques ou différents représentent un groupement nitro ou l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle en  $C_1-C_{18}$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , aryle en  $C_6-C_{15}$ , hétéroaryle en  $C_5-C_{15}$ , acyloxy en  $C_2-C_{18}$ ,  $-SO_3Y$  ou  $-COOY$ , l'un au moins de  $R_{17}$  à  $R_{21}$  étant  $-SO_3Y$
- 15 -  $X$  représente l'atome de soufre, d'oxygène ou un groupement  $NR_{22}$ ,
- $R_{22}$  représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ ,
- 20 -  $r$  représente 0 ou un nombre entier allant de 1 à 4,
- $m$  représente 0 ou 1,
- 25 -  $p$  représente un nombre entier allant de 2 à 6,
- la somme  $(r + p)$  est inférieure ou égale à 6,
- $Z$  représente un résidu organique ayant  $(p+1)$  fonctionnalités et une ou plusieurs liaisons doubles disposées de telle sorte que les fragments aromatiques entre les crochets [ ] soient conjugués entre eux.
- 30 39- Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que dans la formule (IX) :  $Z$  est choisi parmi :
- 35 . un groupement alkyle aliphatique insaturé en  $C_2-C_6$ , qui peut être éventuellement interrompu par un groupement aryle en  $C_5-C_{12}$  ou hétéroaryle en  $C_4-C_{10}$ ,
- . un groupement aryle en  $C_3-C_{15}$ , qui peut être interrompu par un groupement alkyle aliphatique insaturé,
- . un groupement hétéroaryle en  $C_3-C_{10}$ .
- 40 40- Composition selon la revendication 39, caractérisée par le fait que dans la formule (IX) :  $Z$  est choisi parmi : un groupement phényle, bi-phényle, naphtyle,
- $CH=CH-$ , - $CH=CH-CH=CH-$ ,
- 45



5



où R<sub>22</sub> a la même signification qu'à la revendication 37.

- 10 41. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée par le fait qu'elle renferme 0,2 à 10 % d'au moins un agent filtrant le rayonnement ultraviolet et de préférence 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 15 42. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée par le fait que le polymère hyperbranché ou le dendrimère est présent à une concentration totale allant de 0,01 à 20 %, de préférence de 0,1 à 10 %, en poids par rapport au poids total de la composition.
- 20 43. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 42, caractérisée par le fait que le polymère hyperbranché et/ou le dendrimère sont à groupements terminaux aminés et sont présents en une proportion nécessaire à la neutralisation d'au moins 50 % des fonctions acides du filtre hydrophile.
- 25 44. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 43, caractérisée par le fait que le polymère hyperbranché et/ou le dendrimère sont à groupements terminaux aminés et sont présents en une proportion nécessaire à la neutralisation de 100 % des fonctions acides du filtre hydrophile.
- 30 45. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un ou plusieurs filtres solaires complémentaires UVB et/ou UVA hydrophiles ou lipophiles autres que les filtres selon les revendications 8 à 40.
- 35 46. Composition selon la revendication 45, caractérisée par le fait que les filtres solaires complémentaires sont choisis parmi les cinnamates, les salicylates, les dérivés du benzylidène camphre, les dérivés de triazine, les dérivés de la benzophénone, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés de β,β-diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, l'antranilate de menthyle, les polymères filtres et les silicones filtres.

47. Composition selon la revendication 46 caractérisée par le fait que les filtres solaires complémentaires sont choisis parmi le groupe comprenant le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane et le 3-(4-méthylbenzylidène)-camphre.
- 5 48. Composition selon la revendication 46 caractérisée par le fait que les filtres solaires complémentaires sont choisis parmi le groupe comprenant le p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle, le 2,4,6-tris [ p-(2'éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino] 1,3,5-triazine et le 2-cyano 3,3-diphényl 2-propénoate d'octyle.
- 10 49. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des nanopigments d'oxydes métalliques enrobés ou non.
- 15 50. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre des adjuvants cosmétiques choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les silicones, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants.
- 20 51. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition protectrice de l'épiderme humain ou une composition antisolaire et se présente sous forme de dispersion vésiculaire non ionique, émulsions, crème, lait, gel, gel crème, suspensions, dispersions, poudre, bâtonnet solide, mousse ou spray.
- 25 52. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 50, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'émulsion, de suspension ou de dispersion.
- 30 53. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 50 utilisée pour la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique ou de laque pour cheveux.
- 35 54. Procédé de traitement cosmétique de la peau et des cheveux pour les protéger contre les effets des rayons UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer une quantité efficace d'une composition cosmétique filtrante substantive telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 53.
- 40 55. Association filtrante comprenant d'une part au moins un filtre hydrophile comportant au moins un radical acide selon l'une quelconque des revendications 8 à 40 et d'autre part au moins un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.
- 45 56. Association selon la revendication 55, caractérisé par le fait que le polymère est choisi parmi les polymère hyperbranchés à groupes terminaux aminés et les dendrimères à groupes terminaux aminés, et que ce polymère est présent en une proportion nécessaire à la neutralisation d'au moins 50 % des fonctions acides du filtre hydrophile.
- 50

57. Association selon la revendication 55, caractérisé par le fait que le polymère est présent en une proportion nécessaire à la neutralisation de 100 % des fonctions acides du filtre.
- 5 58. Utilisation de l'association selon l'une quelconque des revendications 55 à 57 pour la préparation de compositions cosmétiques.
- 10 59. Utilisation d'un polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères pour améliorer la rémanence à l'eau d'une composition cosmétique comprenant au moins un agent filtrant.
- 15 60. Utilisation selon la revendication 59, caractérisée par le fait que le polymère est choisi selon l'une quelconque des revendications 2 à 6 précédentes et que le filtre est choisi selon l'une quelconque des revendications 7 à 40 précédentes.
61. Utilisation d'un polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères pour améliorer la rémanence à l'eau d'une composition antisolaire.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 536751  
FR 9615988

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 5 221 534 A (P.J.DESLAURIERS, W.J.HEILMAN) 22 juin 1993 * revendications 1,8 *	1
X	EP 0 636 654 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH) 1 février 1995 * revendication 1 * * page 6, ligne 23-51 * -----	1,7,8, 41,42,50
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
10 octobre 1997		Peeters, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 (03.92) (P04C13)